

JP2-105344

PCT/JP 99/05344

29.09.99

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 22 NOV 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年10月 1日

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第294640号

出 願 人
Applicant (s):

東燃化学株式会社

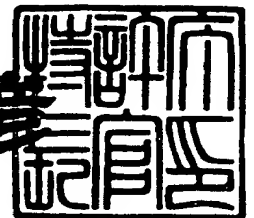
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3075839

【書類名】 特許願

【整理番号】 98092

【提出日】 平成10年10月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 9/00

【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

【請求項の数】 1

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区汐見台 1-5-1502-232

 【氏名】 船岡 英彦

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区岡村 4-16-24

 【氏名】 滝田 耕太郎

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区馬場 3-27-1-222

 【氏名】 開米 教充

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区馬場 3-27-1-342

 【氏名】 小林 茂明

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県朝霞市三原 3-29-10-404

 【氏名】 河野 公一

【特許出願人】

 【識別番号】 000221627

 【氏名又は名称】 東燃化学株式会社

 【代表者】 横倉 義

【代理人】

 【識別番号】 100106596

 【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋三丁目 9 番 7 号 東池袋織本ビル 6

階 河備国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 河備 健二

【電話番号】 03(5979)7501

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 052490

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700700

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物 (B) 10～50 重量%と、溶媒 50～90 重量%からなる溶液を押出し、ゲル状成形物を得、当該ゲル状成形物を延伸若しくは延伸せずに、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の融点 + 30℃ 以下の範囲で熱固定し、しかる後に溶媒を除去してなることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ポリオレフィンからなる微多孔膜を製造する方法に関し、特に透過性が高い新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィン微多孔膜は、有機溶媒に不溶であり、かつ電解質や電極活物質に対して安定であるため、電池のセパレーター、特にリチウムイオン 1 次・2 次電池のセパレーター、電気自動車等の大型電池用セパレーターコンデンサーのセパレーター、各種の分離膜、水処理膜、限外濾過膜、精密濾過膜、逆浸透濾過膜、各種フィルター、透湿防水衣料またははその基材として広く用いられている。

従来から、ポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィンに有機媒体及び微粉末シリカ等の無機粉体を混合し熔融成形後、有機媒体及び無機粉体を抽出して微多孔膜を得る方法は知られているが、無機物の抽出する工程が必要であり、得られた膜の透過性は無機粉体の粒径によるところが大きく、その制御は難しかった。

【0003】

また、超高分子量ポリオレフィンを用いた高強度の微多孔膜の製造法が種々提案されている。例えば、特開昭 60-242035 号公報、特開昭 61-195

132 公報号、特開昭 61-195133 号公報、特開昭 63-39602 号公報、特開昭 63-273651 号公報、特開平 3-64334、特開平 3-105851 号公報等には、超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シートを加熱延伸、溶媒の抽出除去による微多孔膜を製造する方法が記載されているが、これらの技術によるポリオレフィン微多孔膜は、孔径分布が狭くかつ孔径が小さいことが特徴で、電池用セパレーター等に用いられている。

【0004】

最近のリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度の機能が要求され、その需要がますます高まり、シャットダウン機能を有するポリオレフィン微多孔膜がそのセパレーターとして多用されているが、低温度での高出力が要求されるような特殊な電池用途によっては、孔径が小さいポリオレフィン微多孔膜は電池内部抵抗を大きくさせる等の問題があり、安全性を併せ持ち、かつイオン透過性が高いポリオレフィン微多孔膜の開発が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、透過性が高い、新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的に鑑み鋭意研究の結果、超高分子量ポリオレフィンを量含有するポリオレフィンと溶媒との特定濃度の溶液を押出して、ゲル状成形物を得、特定の温度範囲で、生じる収縮を膜面の少なくとも一方向で防止するような応力下で熱処理を行うと、孔径の大孔径化と結晶ラメラが微多孔膜と平衡をなす面に対して垂直に配列し、その結果透気度の高い新規な構造の微多孔膜が得られることを見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明は、重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物 (B) 10～50 重量%と、溶媒 50～90 重量%からなる溶液を押出し、ゲル状成形物を得、当該ゲ

ル状成形物を延伸若しくは延伸せずに、前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）の融点+30℃以下の範囲で熱固定し、しかる後に溶媒を除去してなることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法である。

なお、結晶分散温度とは、ASTM D4065に基づき、動的粘弾性の温度特性測定により求められた温度をいい、融点は、JIS K7211により、DSCを用いて測定した場合のピーク温度をいう（以下同じ。）。

【0007】

本発明の好ましい態様を以下に示す。

（イ）前記ポリオレフィン（A）が、重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

（ロ）前記ポリオレフィン組成物（B）が、重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ である超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量 1×10^5 以上 1×10^6 未満のポリオレフィンとの組成物からなることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

（ハ）前記ポリオレフィン組成物（B）が、重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有する組成物からなることを特徴とする請求項1、（ロ）記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

（ニ）前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）の重量平均分子量/数平均分子量（ M_w/M_n ）が300以下であることを特徴とする請求項1、（イ）～（ハ）記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

（ホ）前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）の重量平均分子量/数平均分子量（ M_w/M_n ）が5～50であることを特徴とする請求項1、（イ）～（ハ）記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

（ヘ）前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）に使用されるポリオレフィンが、ポリプロピレン又はポリエチレンである請求項1、（イ）～（ニ）記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

（ト）前記ポリオレフィン微多孔膜のX線解析により定義される $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$ が、 $100 \geq r(MD) \geq 3.5$ であり、

$r(TD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 TD(b)$ が、 $100 \geq r(TD) \geq 1.3$ であり、かつ $1.0 > \cos^2 ND(b) \geq 0.45$ であることを特徴とする請求項 1、(イ)～(ヘ) 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(チ) 前記ポリオレフィン組成物 (B) が重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンと重量平均分子量が 1000～4000 であって、融点が 80～130℃であるポリオレフィンとからなる組成物であることを特徴とする請求項 1、

(ロ)～(ト) 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(リ) 前記ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量 5×10^5 以上 (B-1) のポリオレフィンと重量平均分子量 5×10^5 以下 (B-2) のポリオレフィンとの組成物からなり、(B-2) / (B-1) の重量比が 0.2～2.0 であることを特徴とする請求項 1、(ロ)～(ト) 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(ヌ) 前記ポリオレフィン組成物 (B) が重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンと重量平均分子量が 3×10^5 以上のポリプロピレンとからなる組成物であることを特徴とする請求項 1、(ロ)～(ト) 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(ル) 前記ポリオレフィン組成物 (B) が重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンと融点が 95～125℃であるシングルサイト触媒を用いたエチレン系共重合体との組成物であることを特徴とする請求項 1、(ロ)～(ト) 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(ヲ) 前記ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン 1 から 69 重量%と高密度ポリエチレン 98～1 重量%と低密度ポリエチレンとを 1～30 重量%とを含有している組成物であることを特徴とする請求項 1、(ロ)～(ト) 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(ワ) 前記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、ゲル状成形物を延伸することを必須とすることを特徴とする請求項 1、(イ)～(ヲ) 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。前記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(カ) 前記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、ゲル状成形物を延伸し、かつ、熱固定の温度を延伸温度以上、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレ

フィン組成物 (B) の融点 + 30℃以下の範囲とすることを特徴とする (ワ) 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(ヨ) 前記 (ワ) において、延伸倍率が面倍率で 15~400 倍となるように延伸することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明を以下に詳細に説明する。

1. ポリオレフィン

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法で用いるポリオレフィン (A) の重量平均分子量は、 5×10^5 以上であり、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ である。ポリオレフィン (A) の重量平均分子量が 5×10^5 未満では、膜強度の低下が起こるので好ましくない。

また、ポリオレフィン組成物 (B) を用いる場合は、重量平均分子量 5×10^5 以上、好ましくは重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィン、より好ましくは重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ である超高分子量ポリオレフィンを 1 重量%以上含有するポリオレフィン組成物である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が 1 重量%未満では、超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。超高分子量以外のポリオレフィン成分は、重量平均分子量 5×10^5 未満のものであるが、重量平均分子量が 1×10^5 以上のポリオレフィンが好ましい。重量平均分子量が 1×10^5 未満のポリオレフィンを用いると、破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。

重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィン (B-1) と重量平均分子量 5×10^5 未満のポリオレフィン (B-2) の混合物で用いる場合は、(B-2) / (B-1) の重量比が 0.2~20、好ましくは 0.5~10 であるポリオレフィン組成物が好ましく用いられる。ポリオレフィン組成物中の (B-2) / (B-1) の重量比が 0.2 未満では、得られるゲル状シートの厚み方向の収縮が起きやすく透過性が低下し、また溶液粘度が高くなり成形加工性が低下する。また、(B-2) / (B-1) の重量比が 20 を超えると低分子量

成分が多くなり、ゲル構造が緻密化し、得られる微多孔膜の透過性が低下する。

【0009】

このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレン及びこれらの組成物等が好ましい。

【0010】

なお、上記ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は300以下が好ましく、特に5～50であるのが好ましい。分子量分布が300を超えると、低分子量成分による破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。ポリオレフィン組成物を用いる場合は、重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンとを分子量分布が上記範囲となるように、適量混合することによって得ることができ、このポリオレフィン組成物は、上記分子量及び分子量分布を有していれば、多段重合によるものであっても、2種以上のポリオレフィンによる組成物であっても、いずれでもよい。

【0011】

また、本発明で用いるポリオレフィンには、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用いた場合に低温でのシャットダウン機能を付与できるポリマーを配合することができる。シャットダウン機能を付与できるポリマーとしては、低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体等が挙げられる。

【0012】

本発明において使用され得る低密度ポリエチレンとしては、高圧法による分岐状ポリエチレン（LDPE）及び低圧法による直鎖状の低密度ポリエチレン（LLDPE）である。LDPEの場合、その密度は、通常 $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 程度であり、またそのメルトインデックス（MI、 190°C 、 2.16 kg 荷重）は、 $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ であり、好ましくは、 $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。LLDPEの場合、その密度は、通常 $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}$

³程度であり、またそのメルトインデックス (MI、190℃、2.16 kg 荷重) は、0.1~25 g/10分であり、好ましくは、0.5~10 g/10分である。低密度ポリエチレンの配合割合は、重量平均分子量が 7×10^5 以上超高分子量ポリエチレンが7~69重量%であり、高密度ポリエチレンが98~1重量%であり、低密度ポリエチレンが1~30重量%であるのが好ましい。

【0013】

本発明において使用され得る低分子量ポリエチレンとしては、分子量が1000~4000、融点が80~130℃のエチレン低重合体であり、密度が0.92~0.97 g/cm³のポリエチレンワックスが好ましい。低分子量ポリエチレンは、ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の1重量%以上、好ましくは10~70重量%配合することができる。

【0014】

また、本発明において使用され得る低温でのシャットダウン機能を付与できる直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体としては、メタロセン触媒のようなシングルサイト触媒を用いて重合された直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体例えば、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等を挙げることができる。該エチレン- α -オレフィン共重合体の融点 (DSCピーク温度) は、95~125℃、好ましくは100℃~120℃である。95℃未満では高温条件での電池特性を著しく悪化させてしまい、125℃を超えると好ましい温度でシャットダウン機能を発揮しなくなるため、好ましくない。該エチレン・ α -オレフィン共重合体の重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nの比M_w/M_n (Q値) は、1.5~3.0、好ましくは1.5~2.5であることが望ましい。このエチレン- α -オレフィン共重合体をポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物に加えることにより、ポリエチレン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用い、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時、低温でシャットダウンする機能を付与される。さらに、シャットダウン時の膜抵抗の温度依存性が飛躍的に改善される、さらにシャットダウン温度を自由にコントロールできる。エチレン- α -オレフィン共重合体の量は、ポリエチレン又はポリエチレン組成物に対して2~80重量%、好

ましくは5～50重量%である。2重量%未満では低温かつ急速なシャットダウン効果が得られず、80重量%を超えると得られたポリエチレン微多孔膜の強度が著しく損なわれる。

【0015】

さらに、本発明で用いるポリオレフィンとしてポリエチレンを用いる場合には、電解液の保持性の向上を目的として微多孔膜の表面に微視的凹凸が生じさせるためにポリプロピレンを配合することができる。ポリプロピレンとしては、重量平均分子量が 1.0×10^4 以上、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ のホモポリプロピレン、エチレン含有量が1.0重量%以下のエチレンプロピレンランダムコポリマー、エチレンプロピレンブロックコポリマー等を用いることができる。重量平均分子量が 1.0×10^4 未満では、得られるポリオレフィン微多孔膜の開孔が困難になり、エチレン含有量が1.0重量%を超えるとポリオレフィンの結晶性が低くなり、ポリオレフィン微多孔膜の開孔が困難になる。

ポリプロピレンの量は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の5～30重量%、好ましくは、5～25重量%である。5重量%未満では、均一に多数分散した凹凸を形成できず、電解液保持性向上の効果はみられない。また、30重量%を超えるとポリオレフィン微多孔膜の強度が著しく低下し、さらに多くなるとシート成形時にポリエチレンとポリプロピレンが相分離してしまい、成形が困難になる。

【0016】

なお、上述したような超高分子量成分を含有するポリオレフィン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0017】

2. ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

本発明の微多孔膜の製造方法は、上述のポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、溶液を調製する。この溶媒としては、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィ

ンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などを用いることができる。またこの溶媒の粘度としては、25℃における粘度が30～500 cSt、特に50～200 cStであるのが好ましい。25℃における粘度が30 cSt未満では、不均一吐出を生じ、混練が困難であり、一方500 cStを超えると、後工程での脱溶媒が容易でなくなる。

【0018】

加熱溶解は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行うか、又は押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は、温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレン組成物の場合には140～250℃の範囲である。ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。

【0019】

押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を供給し、溶融する。溶融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点+30～100℃が好ましい。例えば、ポリエチレンの場合は160～230℃、特に170～200℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は190～270℃、特に190～250℃であるのが好ましい。次に、この溶融状態のポリオレフィン又はポリオレフィン組成物に対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

【0020】

ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物と溶媒の合計を100重量%として、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が10～50重量%、好ましくは10～30重量%であり、溶媒が90～50重量%、好ましくは90～70重量%である。ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が10重量%未満では（溶媒が90重量%を超えると）、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が50重量%を超えると（溶媒が50重量%未満では）、

厚み方向の収縮が大きくなり、空孔率が低下し、大孔径を有する微多孔膜が得られず、また成形加工性も低下する。この範囲において濃度を変えることにより、膜の透過性をコントロールすることができる。

【0021】

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、ダイ等から最終製品の膜厚が5～250 μ mになるように押し出して成形する。

ダイは、通常長方形の口金形状をしたシートダイが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイ、インフレーションダイ等も用いることができる。シートダイを用いた場合のダイギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形時には140～250℃に加熱する。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分ないし15m/分である。

【0022】

ダイから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状成形物に形成される。冷却は、ダイを冷却するか、ゲル状シートを冷却する方法による。冷却は少なくとも50℃/分の速度で90℃以下まで、好ましくは80～30℃まで行う。ゲル状シートの冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができるが、冷却ロールを用いる方法が好ましい。

冷却速度が遅いと、得られるゲル状成形物の高次構造が粗くなり、それを形成する疑似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと、密な細胞単位となる。冷却速度が50℃/分未満では、ゲル構造が独立泡に近くなり、さらに結晶化度も上昇するため溶媒が除去されにくくなる。

【0023】

次にこのゲル状成形物を、必要に応じて、延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延若しくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は、一軸延伸でも二軸延伸でもよい。また、二軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

延伸温度は、ポリオレフィンの結晶分散温度以上結晶融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満である。例えば、超高分子量ポリエチレンを含有するポリエチレン組成物の場合は90～140℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を越える場合は、樹脂の溶融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、延伸倍率の制御ができない。

延伸倍率は、特に制約はないが、面倍率で2～400倍が好ましく、より好ましくは15～400倍である。

【0024】

次いで、延伸し若しくは延伸せずに得られたゲル状成形物を、比較的高温で、生じる収縮を少なくとも一方向で防止するような応力下で熱固定を行う。高温で熱固定することにより、理由は明確ではないが、孔径の大孔径化と結晶ラメラが微多孔膜と平行をなす面に対して垂直に配列するようになる。

【0025】

熱固定温度は、前記ポリオレフィン(A)又はポリオレフィン組成物(B)の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン(A)又はポリオレフィン組成物(B)の融点+30℃以下の範囲にセットする。例えば、超高分子量ポリエチレン含有ポリエチレン組成物の場合は、100～140℃が好ましく、より好ましくは110～130℃である。結晶分散温度未満であると、結晶ラメラの再配列が十分でないため、熱固定の効果がほとんどなく、融点+30℃を超えると、微多孔膜の強度が極端に低下したり、微多孔膜の溶解が起こるため微多孔膜の形状保持が困難となる。

熱固定の時間は、特に制限がないが、0.1秒以上100時間以下であることが好ましい。0.1秒未満では、熱固定の効果がほとんどなく、ポリオレフィンのラメラが膜平面に対して垂直にほとんど指向せず、透気度もあまり向上しない。100時間を超えると生産性が低下するだけでなく、樹脂の劣化も激しくなるので好ましくない。

【0026】

さらに、熱固定された成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

上述のような洗浄は、成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。

【0027】

3. ポリオレフィン微多孔膜

本発明の製造方法によって得られるポリオレフィン微多孔膜の組織（透過型電子顕微鏡によって観察）は、図1に概略的に示す（機械方向断面図、倍率は9万倍）様に、微多孔膜を形成するポリオレフィンが均一にフィブリル化した結晶ラメラ3からなっている。このラメラ結晶3は、機械方向の断面において、膜表面1にはほぼ垂直指向している。機械方向に垂直かつ幅方向の断面においても同様に結晶ラメラは、膜表面にはほぼ垂直指向している。また、結晶ラメラ3と膜表面1がなす角度である θ が $80^\circ \sim 100^\circ$ であるものの割合は、40%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上である。

結晶ラメラが機械方向の断面及びこれに垂直かつ幅方向の断面について、ともに垂直に指向していないと、異方性により、縦裂けの原因となる。

θ が $80^\circ \sim 100^\circ$ であるものの割合が、40%未満では、結晶ラメラが膜面にはほぼ垂直指向していないため、気体や液体の媒体の透過抵抗を増加させることになり、問題である。

このような構造を有する本発明のポリオレフィン微多孔膜は、平均孔径が0.05 \sim 5 μ m、好ましくは0.1 \sim 2 μ mの貫通孔を有し、微多孔膜全体の空孔率が40 \sim 90%、好ましくは50 \sim 80%であり、微多孔膜の透過度が10 \sim

500 sec/100 cc、好ましくは50~250 sec/100 ccである。

【0028】

また、本発明の方法で得られるポリオレフィン微多孔膜は、X線解析における広角X線回折の回折面における回転軸に対する強度から求められる結晶b軸の配向関数の比 r (MD)、 r (TD) 及びb軸の配向関数が次式(1)、(2)及び(3)を満足する微多孔膜であるのが好ましい。

$$100 \geq r \text{ (MD)} \geq 3.5 \quad (1)$$

$$100 \geq r \text{ (TD)} \geq 1.3 \quad (2)$$

$$1.0 > \cos^2 \text{ND (b)} \geq 0.45 \quad (3)$$

(ただし、 $r \text{ (MD)} = \cos^2 \text{ND (b)} / \cos^2 \text{MD (b)}$ であり、 $\cos^2 \text{ND (b)}$ は極点試料測定結果の(020)面の厚み方向のb軸の配向関数であり、 $\cos^2 \text{MD (b)}$ は極点試料測定結果の(020)面の機械方向のb軸の配向関数である。また、 $r \text{ (TD)} = \cos^2 \text{ND (b)} / \cos^2 \text{TD (b)}$ であり、 $\cos^2 \text{TD (b)}$ は極点試料測定結果の(020)面の機械方向に垂直方向のb軸の配向関数である。)

$r \text{ (MD)}$ 、 $r \text{ (TD)}$ が100を超えると、微多孔膜が裂けやすくなり、 $r \text{ (MD)}$ が3.5未満、 $r \text{ (TD)}$ が1.3未満では、膜面に対する結晶の指向性が不十分であり好ましくない。また、 $\cos^2 \text{ND (b)}$ が0.45未満では、配向が十分でないので好ましくない。

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、上記の物性を有しているため、透過性が高く、かつ薄膜化が可能である。

【0029】

なお、得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等の親水化処理などの表面修飾を施すことができる。

【0030】

【実施例】

以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施

例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 重量平均分子量及び分子量分布：ウォーターズ（株）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒にo-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0ml/分にてゲルパーミッションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。

(2) 膜厚：触針式膜厚計ミットヨライトマチックにより測定した。

(3) 透気度：JIS P8117に準拠して測定した。

(4) 空孔率：重量法により測定。

(5) 引張破断強度：幅10mmの短冊状試験片の破断強度をASTM D822に準拠して測定した。

(6) 平均孔径：コールターポロメーター（コールター社製）により測定した。

(7) ラメラの垂直指向率：微多孔膜の機械方向とこれに垂直かつ幅方向の断面について観察した9万倍の透過型電子顕微鏡（TEM）写真からラメラを100個選び出し、膜面軸に対する角度を θ とし、これが80°以上100°以下であるラメラの割合を算出した。

(8) X線解析：サンプルをMD、TDが特定できるように、40φmmで切り出しをそろえて15枚重ねる。マックサイエンス社製MPF18を用い、出力45KV、250mAで極点試料測定を行った。

【0031】

実施例1

重量平均分子量が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）30重量%と重量平均分子量が 6.8×10^5 の高密度ポリエチレン（HDPE）70重量%からなり、 $M_w/M_n = 16.8$ のポリエチレン組成物に酸化防止剤をポリエチレン組成物100重量部当たり0.375重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物30重量部を二軸押出機（58mmφ、 $L/D = 42$ 、強混練タイプ）に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、200℃、200rpmで熔融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置された

Tダイから最終製品が $25\mu\text{m}$ になるように押し出し、 50°C に温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、 115°C で 5×5 倍になるように二軸延伸を行い延伸膜を得た。さらに 122°C で、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィン抽出除去した後、乾燥を行い厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第1表に示す。

【0032】

実施例2

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と重量平均分子量が 3.9×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 66.7重量%及びメルトインデックスが2.0 (190°C 、 2.16kg)の低密度ポリエチレン13.3重量%からなるポリエチレン組成物に酸化防止剤をポリエチレン組成物100重量部当たり0.375重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物15重量部を二軸押出機 ($58\text{mm}\phi$ 、 $L/D=42$ 、強混練タイプ) に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン85重量部を供給し、 200°C 、 200rpm で熔融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたTダイから最終製品が $25\mu\text{m}$ になるように押し出し、 50°C に温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、 115°C で 5×5 倍になるように二軸延伸を行い延伸膜を得た。さらに 122°C で、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィン抽出除去した後、乾燥を行い厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第1表に示す。

【0033】

実施例3

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と重量平均分子量が 3.3×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE)

）80重量%のポリエチレン組成物100重量部に酸化防止剤0.375重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。このポリエチレン組成物30重量部とポリエチレンワックス（三井ハイワックス-100P；融点115℃、分子量1000；三井化学製）5重量部を二軸押出機（58mmφ、L/D=42、強混練タイプ）に投入した。また、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、190℃、200rpmで熔融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたTダイから最終製品が25μmになるように押し出し、50℃に温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115℃で5×5倍になるように二軸延伸を行い延伸膜を得た。さらに122℃で、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥を行い厚さ25μmのポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第1表に示す。

【0034】

実施例4

重量平均分子量が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）20重量%、 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン（HDPE）60重量%及び重量平均分子量が 5.1×10^5 のポリプロピレンが20重量%からなるポリオレフィン組成物100重量部に酸化防止剤0.375重量部を加えたポリオレフィン組成物を得た。このポリオレフィン組成物30重量部を二軸押出機（58mmφ、L/D=42、強混練タイプ）に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、200rpmで熔融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。

続いて、この押出機の先端に設置されたTダイから190℃で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115℃で5×5に同時2軸延伸を行い、延伸膜を得た。さらに122℃で、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および熱処理を行いポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の物性評価の結果を表1

に示す。

【0035】

実施例 5

重量平均分子量が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 17.6 重量%と 3.3×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 70.8 重量%とシングルサイト触媒を用いて製造したエチレン- α -オレフィン共重合体 (密度 0.915、融点 108℃ のエチレン-オクテン-1 共重合体、アフィニティ FM1570、ザ・ダウケミカル社製) 11.6 重量% のポリエチレン組成物 100 重量部に酸化防止剤 0.375 重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。このポリエチレン組成物 30 重量部を二軸押出機 (58mm ϕ 、L/D=42、強混練タイプ) に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 70 重量部を供給し、200rpm で溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製した。

続いて、この押出機の先端に設置された T ダイから 190℃ で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115℃ で 5×5 に同時 2 軸延伸を行い、延伸膜を得た。さらに 122℃ で、10 秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および熱処理を行いポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表 1 に示す。

【0036】

実施例 6

実施例 1 において、延伸温度を 118℃、熱固定の条件を 130℃、30 分にする以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表 1 に示す。

【0037】

実施例 7

実施例 1 において、熱固定温度を 115℃ にする以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を

表 1 に示す。

【0038】

比較例 1

実施例 1 において、熱固定を行わない以外は、実施例 1 と同様の方法で、ポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第 1 表に示す。

【0039】

比較例 2

実施例 2 において、熱固定を 70℃、10 秒間にする以外は、実施例 1 と同様の方法で、ポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第 1 表に示す。この場合は、熱固定温度が超高分子量ポリエチレン含有組成物の結晶分散温度（100℃）よりも低いので、ラメラの垂直指向率が低くなり、透過性も改善されない。

【0040】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
ポリオレフィン樹脂組成	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(A)	(A)	(A)	(A)
膜成形条件									
延伸	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
温度 (°C)	115	115	115	115	115	118	115	115	115
熱固定	122	122	122	122	122	130	115	—	70
時間 (秒)	10	10	10	10	10	1800	10	—	10
微多孔膜の物性									
膜厚 (μm)	25	25	25	28.9	25	25	25	25	25
透気度 (sec/100cc)	165	287	323	188	352	115	330	550	550
空孔率 (%)	50	53	48	47	42	68	43	40	40
引張破断強度 (kgf/cm ²)	800	810	800	810	830	780	800	805	805
平均孔径 (μm)	0.38	0.31	0.18	0.30	0.12	0.40	0.06	0.03	0.03
ラメラの垂直指向率 (%)									
機械方向	92	91	89	92	89	93	61	38	38
機械方向に垂直かつ幅方向	90	89	89	95	82	98	57	32	30
X線解析									
a	0.53	0.49	0.48	0.53	0.48	0.55	0.45	0.40	0.40
r (MD)	4.2	4.1	3.8	4.2	3.9	5.2	3.5	3.0	3.0
r (TD)	1.54	1.54	1.48	1.58	1.50	1.78	1.43	0.85	0.85

樹脂組成 ; (A) : 2.5×10⁶UHMWPE(30wt%)/6.8×10⁶HDPE(70wt%)

(B) : 2.0×10⁶UHMWPE(20wt%)/3.9×10⁶HDPE(66.7wt%)/LDPE(13.3wt%)

(C) : 2.0×10⁶UHMWPE(19wt%)/3.3×10⁶HDPE(76wt%)/PE777(5wt%)

(D) : 2.0×10⁶UHMWPE(20wt%)/3.3×10⁶HDPE(60wt%)/PP(20wt%)

(E) : 2.0×10⁶UHMWPE(17.6wt%)/3.3×10⁶HDPE(70.8wt%)/Iチレン-オクテン-1共重合体(11.6wt%)

X線解析 ; a=cos²ND(b), r(MD)=cos²ND(b)/cos²MD(b), r(TD)=cos²ND(b)/cos²TD(b)

【0041】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明の方法により得られるポリオレフィン微多孔膜は、超高分子量ポリオレフィンからなる微多孔膜であり、結晶ラメラが膜面に対して垂直方向に指向して並んでいる構造を有しているため、孔径が大きく、高透過性の微多孔膜であり、電池用セパレータ、液体フィルター等として好適に用いることができる。

【図面の詳細な説明】

【図1】

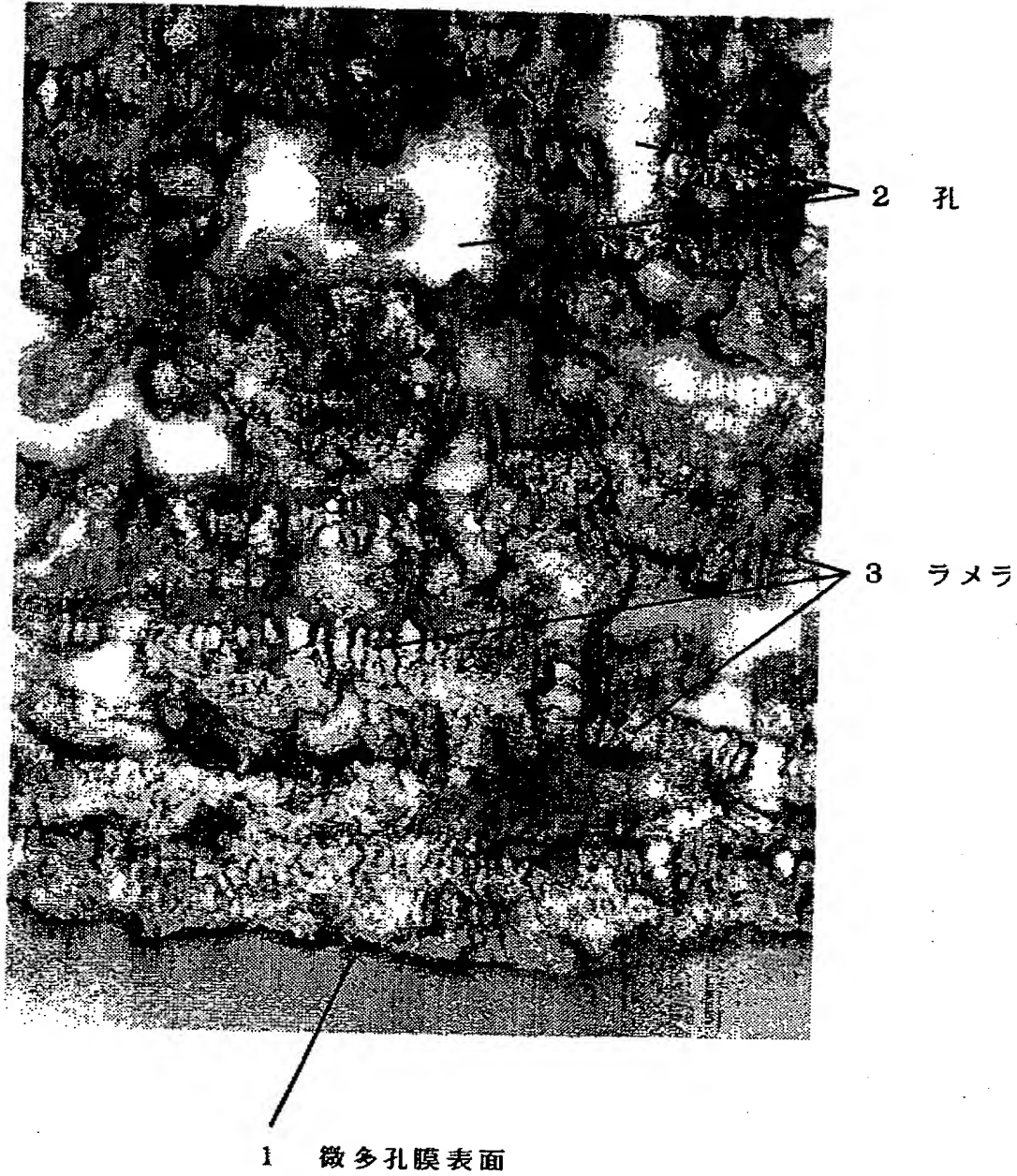
本発明の製造方法で得られたポリオレフィン微多孔膜の組織を透過型電子顕微鏡（9万倍）によって観察した概略図である。

【符号の説明】

- 1 微多孔膜表面
- 2 孔
- 3 ラメラ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透過性が高い新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜の製造方法の提供。

【解決手段】 重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物 (B) 10~50重量%と、溶媒 50~90重量%からなる溶液を押出し、ゲル状成形物を得、当該ゲル状成形物を延伸若しくは延伸せずに、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の融点 + 30℃以下の範囲で熱固定し、しかる後に溶媒を除去してなることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000221627

【住所又は居所】 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号

【氏名又は名称】 東燃化学株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100106596

【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 河備国際特許事務所

【氏名又は名称】 河備 健二

<項名訂正情報>

【図面の詳細な説明】 → 【図面の簡単な説明】

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000221627]

1. 変更年月日 1997年 5月 9日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号
氏 名 東燃化学株式会社

4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100